

## Beschreibung

## Heterocyclische Farbmittel auf Basis von Benzodipyrrolen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue organische Pigmente und Farbstoffe.

Auf dem Gebiet der Farbmittel besteht eine ständige Marktnachfrage nach neuen Farbnuancen, die hohe Migrations- und Lichtechtheiten, gute Wärmestabilitäten und eine hohe Färbekraft, sowie im Falle von Pigmenten zusätzlich hohe

- 10 Lösungsmittlechtheiten aufweisen.

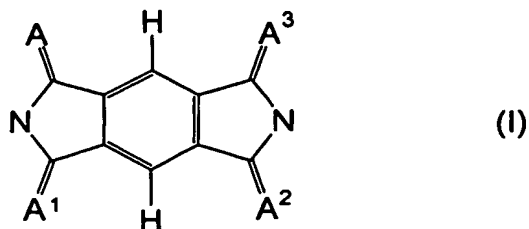
In Angew. Chem. 1987, 99(10), Seiten 1068-1070, werden salzartige Verbindungen beschrieben, die das Dianion des 2,2',2'',2'''-Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraylidentetrakis-propandinitrils enthalten. Diese

15 Verbindungen und ihre Edukte werden in einer aufwändigen Synthesefolge erhalten. Für eine Anwendung als Farbmittel eignen sich diese Verbindungen aufgrund ihrer geringen Echtheiten nicht.

- Es bestand die Aufgabe, neue Farbmittel zum Einfärben oder Pigmentieren von
- 20 organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien zu finden, die von einfach zugänglichen Zwischenprodukten ausgehen.

- Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe überraschenderweise durch
- 25 Verbindungen der Formel (I) gelöst wird.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin A für den zweiwertigen Rest einer cyclischen Verbindung der allgemeinen Formel (II)



- 5 wobei B eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe bedeutet, und  $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von A haben oder  $=NR$  bedeuten, wobei R Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch 1, 2, 3 oder 4 Reste Halogen,  $R^0$ ,  $OR^0$ ,  $SR^0$ ,  $NH_2$ ,  $NHR^0$ ,  $NR^0_2$ ,  $NO_2$ ,  $COOH$ ,  $COOR^0$ ,  $CONH_2$ ,  $CONHR^0$ ,  $CONR^0_2$ ,  $CN$ ,  $SO_3H$ ,  $SO_2(OR^0)$ ,  $SO_2R^0$ , oder durch einen 5- bis
- 10 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S substituiertes Phenyl; einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S;  $NH_2$ ,  $NHR^0$ ,  $NR^0_2$ ,  $NHCONH_2$  oder  $NHCONHR^0$  bedeutet, wobei  $R^0$  für  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl steht.

15

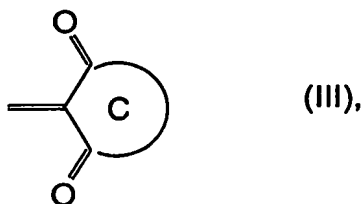
Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin einer der Reste  $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$ , besonders bevorzugt  $A^2$  oder  $A^3$ , die Bedeutung von A hat.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), worin zwei der Reste  $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$ , besonders bevorzugt  $A^1$  und  $A^2$ , die Bedeutung von A haben.

- 20 Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), worin  $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  die Bedeutung von A haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin A für den zweiwertigen Rest einer cyclischen Verbindung der allgemeinen Formel

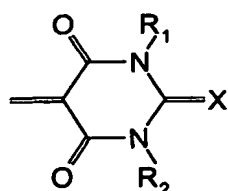
25 (III) steht



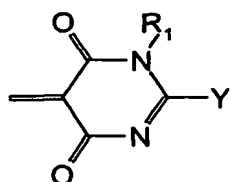
wobei C eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe bedeutet.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I),  
worin A einen zweiwertigen Rest der Formeln (a) bis (g) bedeutet,

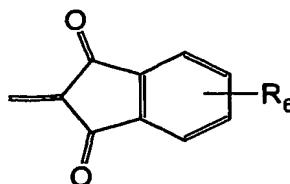
5



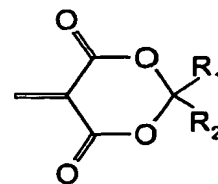
(a)



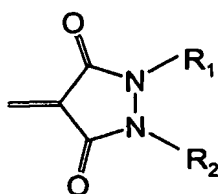
(b)



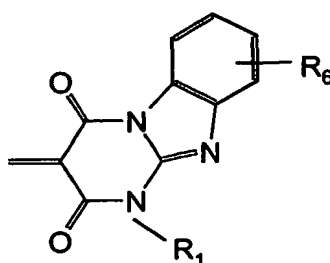
(c)



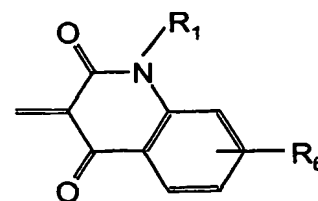
(d)



(e)



(f)



(g)

10

wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl), einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COR<sub>3</sub> oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OR<sub>4</sub>, stehen,

15

worin R<sub>3</sub> für Hydroxy, Amino oder für unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach, z.B. 1-, 2-, 3- oder 4-fach, mit Hydroxy oder Amino substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-alkyl)-amino, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Arylamino, Di-(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl)-amino oder C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyloxy steht;  
R<sub>4</sub> für Wasserstoff oder -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl) steht, und

20

n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 stehen,

und worin in R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann;

X für =O, =S oder =NR<sub>5</sub> steht, worin R<sub>5</sub> die gleiche Bedeutung wie R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> hat;  
 Y für Wasserstoff, R<sub>2</sub>, OR<sub>2</sub>, SR<sub>2</sub>, NHCN oder NR<sub>2</sub>R<sub>5</sub> steht;  
 und R<sub>6</sub> Wasserstoff, Halogen, CN, R<sub>2</sub>, OR<sub>2</sub>, SR<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>R<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>(OR<sub>2</sub>), SO<sub>2</sub>R<sub>2</sub>,  
 SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>R<sub>5</sub> oder PO<sub>2</sub>(OR<sub>2</sub>) bedeutet.

5

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> sind besonders bevorzugt Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,  
 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, Benzyl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl,  
 Pyrimidyl, Hydroxycarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxycarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,  
 Aminocarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaminocarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-

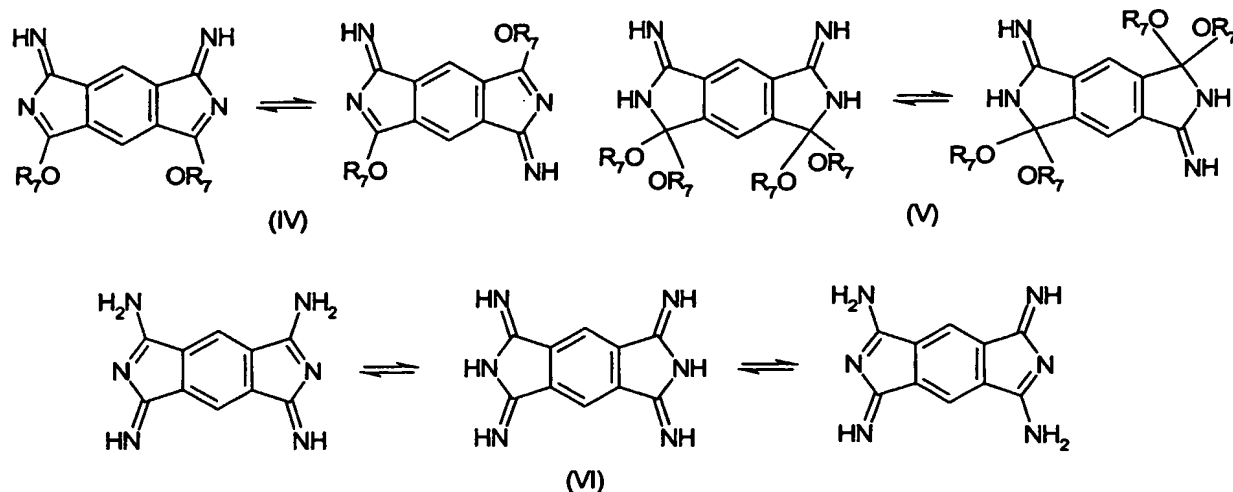
10 Arylaminocarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)-aminocarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-  
 Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arylaminocarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl und Di(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl)-aminocarbonyl-C<sub>0</sub>-  
 C<sub>6</sub>-alkyl.

15 R<sub>3</sub> ist besonders bevorzugt Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-  
 alkyl)-amino, Benzylamino, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylamino, Di(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl)-amino oder (C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-  
 Alkenyloxy.

20 R<sub>6</sub> ist besonders bevorzugt Wasserstoff, Cl, Br, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,  
 Benzyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl,  
 Pyrimidyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylthio, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-  
 Alkylamino, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-  
 arylamino, Di(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl)-amino, SO<sub>3</sub>H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxysulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-  
 Alkylsulfonyl und Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)-aminosulfonyl.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur  
 Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) durch Umsetzung von  
 1,2,4,5-Tetracyanobenzol mit mindestens 2 Äquivalenten Ammoniak und/oder  
 Alkoholaten MOR<sub>7</sub>, worin M Natrium oder Kalium bedeutet, R<sub>7</sub> für C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl  
 oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH steht, und m eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, und eine  
 30 C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann, wie z.B.  
 Natriummethylat, Natriumethylat, Natriumamylat, Kaliummethylat oder Kalium-  
 tert.-butylat, zu tetra-, tri-, di- oder monoiminosubstituierten Benzodipyrrolen, die

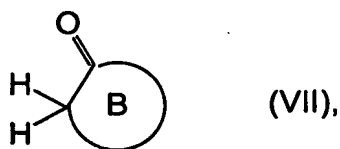
bis 5 Alkoxysubstituenten tragen können, beispielhaft repräsentiert durch Verbindungen der Formeln (IV), (V) oder (VI)



5

in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch unter basischen bis neutralen Bedingungen bei einer Temperatur von -20 bis 120°C, bevorzugt 0 bis 100°C, besonders bevorzugt 20 bis 80°C,

- 10 die anschließend nach Zwischenisolierung oder ohne zwischenisoliert zu werden in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter neutralen bis sauren Bedingungen, vorzugsweise in Gegenwart einer organischen Säure, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, oder einer anorganischen Säure, wie z.B. Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure, und zweckmäßigerweise
- 15 bei einer Temperatur von 10 bis 250°C, insbesondere 20 bis 200°C, besonders bevorzugt 30 bis 150°C, mit mindestens 1 Äquivalent einer cyclischen Verbindung der Formel (VII),



- 20 und ggf. höchstens 3 Äquivalenten H<sub>2</sub>NR umgesetzt werden, wobei R die vorstehende Bedeutung hat.

Zweckmäßigerweise erfolgt die erfindungsgemäße Umsetzung in Gegenwart eines Lösemittels wie Methanol, Ethanol, Glykolen, Dichlormethan, Chloroform, Dimethylformamid, N-Methyl-pyrrolidon, Toluol, Mono-, Di- oder Trichlorbenzol oder einer Mischung davon.

5

Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien verwendet.

10

Je nach Art ihrer Substituenten und des zu färbenden hochmolekularen organischen Materials können die erfindungsgemäßen Verbindungen als polymerlösliche Farbstoffe oder als Pigmente verwendet werden. Im letzteren Fall ist es vorteilhaft, die bei der Synthese anfallenden Produkte (Rohpigmente) durch Nachbehandlung in organischen Lösungsmitteln und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 60 bis 200°C, insbesondere bei 70 bis 150°C, vorzugsweise bei 75 bis 100°C, in eine feindisperse Form mit oft weiter verbesserten Pigmenteigenschaften zu überführen. Die Nachbehandlung wird vorzugsweise mit einer Mahl- oder Knetoperation kombiniert.

20

Die erfindungsgemäßen Farbmittel eignen sich ausgezeichnet zum Färben von hochmolekularen Materialien, die organischer oder anorganischer Natur sein können, und Kunststoffe und/oder Naturstoffe bedeuten. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Kautschuk oder Casein handeln. Es kann sich aber auch um abgewandelte Naturstoffe handeln, wie beispielsweise Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viskose, Cellulosederivate, wie Celluloseester oder Celluloseether, und insbesondere um vollsynthetische organische Polymere (Kunststoffe), die durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden können. Aus der Klasse der durch Polymerisation hergestellten Kunststoffe seien besonders folgende genannt: Polyolefine, wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, und substituierte Polyolefine, wie beispielsweise Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetale, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure,

30

Polymethacrylsäure, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester oder Polybutadien, sowie Copolymerisate davon.

Aus der Klasse der durch Polyaddition und Polykondensation hergestellten Kunststoffe seien genannt: Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyether, Polyacetale, sowie die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen (Phenoplaste) und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin (Aminoplaste). Weiterhin kann es sich auch um Silikone oder Silikonharze handeln.

- 10 Solche hochmolekularen Materialien können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und
- 15 Formaldehydharze oder Acrylharze.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich demzufolge als Farbmittel in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, Tarnfarben, zum Spinnfärben, zum Massefärben oder Pigmentieren von

- 20 Kunststoffen, in Druckfarben für das graphische Gewerbe, wie zum Beispiel im Papier-, Textil- oder Dekorationsdruck, und in der Papiermassefärbung, zur Herstellung von Tinten, Ink-Jet Tinten auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten und Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten.

- 25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertонера (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

30

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in

Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

- 5 Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

10

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

20

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in Tinten, vorzugsweise Ink-Jet Tinten, wie z.B. auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

- 25 Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler).

- 30 Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.



"Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer erfindungsgemäßer Verbindungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

- 5 Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen
- 10 Verbindungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.

15

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Verbindungen auch geeignet als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für elektronische Tinten ("electronic inks" bzw. "e-inks") oder "electronic paper"("e-paper").

20

- Bei der Herstellung sogenannter Farbfilter, sowohl reflektierender wie durchsichtiger Farbfilter, werden Pigmente in Form einer Paste oder als pigmentierte Photoresists in geeigneten Bindemitteln (Acrylate, Acrylester, Polyimide, Polyvinylalkohole, Epoxide, Polyester, Melamine, Gelantine, Caseine)
- 25 auf die jeweiligen LCD-Bauteilen (z.B. TFT-LCD= Thin Film Transistor Liquid Crystal Displays oder z.B. ((S) TN-LCD = (Super) Twisted Nematic-LCD) aufgebracht. Neben einer hohen Thermostabilität ist für eine stabile Paste bzw. einem pigmentierten Photoresist auch eine hohe Pigmentreinheit Voraussetzung. Darüber hinaus können die pigmentierten Color Filter auch durch Ink Jet-
- 30 Druckverfahren oder andere geeignete Druckverfahren aufgebracht werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft überdies die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbmittel in optischen Schichten für die optische

Datenspeicherung, bevorzugt für die optische Datenspeicherung, bei der ein Laser zum Schreiben der Daten verwendet wird. Die für diese Anwendung notwendige Löslichkeit der Farbmittel im Anwendungsmedium kann durch die Art und Anzahl der Substituenten eingestellt werden.

5

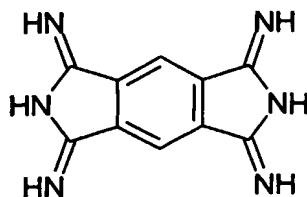
Des weiteren eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in Kosmetik, zur Einfärbung von Saatgut und zur Einfärbung von Mineralölen, Schmierfetten und Wachsen.

- 10 Je nach Art der Substituenten der erfindungsgemäßen Verbindungen, zeichnen sich die erhaltenen Färbungen durch gute Hitze-, Licht- und Wetterechtheit, Chemikalienbeständigkeit und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z.B. Kristallisierbarkeit und Dispergierbarkeit und insbesondere durch ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmitteltrennbarkeit aus. Die als polymerlösliche
- 15 Farbstoffe eingesetzten Verbindungen weisen naturgemäß nur eine geringe oder eingeschränkte Lösungsmitteltrennbarkeit auf.

- Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet eine Zusammensetzung, enthaltend ein organisches oder anorganisches, hochmolekulares oder niedermolekulares,
- 20 insbesondere hochmolekulares organisches Material, und mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung in einer färbend wirksamen Menge, in der Regel im Bereich von 0,005 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das organische oder anorganische Material.

## 25 Beispiele

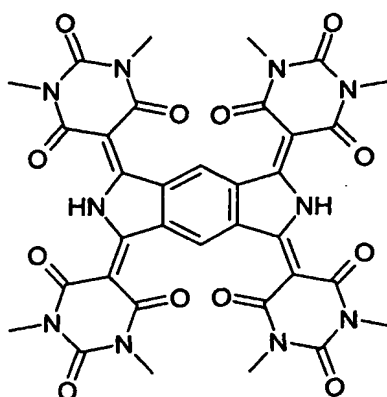
Herstellung von Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraimin



- Ammoniakgas wird bei 55 - 60°C in eine Mischung von 20,0 g 1,2,4,5-Tetracyanobenzol in 500 mL Ethylenglycol eingeleitet, bis das Edukt vollständig umgesetzt ist (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie). Die Mischung wird auf 20°C abgekühlt und weitere 4h gerührt. Das Produkt wird abgesaugt, mit
- 5 Ethylenglycol und Aceton gewaschen. Nach Trocknen bei 20°C im Vakuum werden 23,4 g (98 % d.Th.) eines beigen Pulvers der vorstehenden Formel erhalten.

MS (m/e): 213 [M+H]<sup>+</sup>

- 10 Beispiel 1: 5,5',5'',5'''-Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraylidentetrakis-1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin



- 15 a) 5,3 g Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraimin und 23,4 g 1,3-Dimethylbarbitursäure werden in 225 ml Eisessig erst 30 min bei Raumtemperatur gerührt und danach 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert, nacheinander mit Eisessig, Methanol und heißem Wasser (ca. 90°C) gewaschen und anschließend
- 20 bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 13,2 g (69 % d.Th.) eines orangefarbenen Pulvers der vorstehenden Formel.

Schmelzpunkt: > 300°C

MALDI (m/e): 768 [M-H]<sup>-</sup>

H-NMR (D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 9.34 (s, 2H), 2.73 (s, 24H)

b) Eine Suspension von 11,3 g 1,2,4,5-Tetracyanobenzol und 3,0 g Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) in 340 ml Methanol wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 6,8 g Eisessig und 43,4 g 1,3-Dimethylbarbitursäure wird die Reaktionsmischung 24 Stunden bei

5 Raumtemperatur und anschließend 6 Stunden zum Sieden erhitzt.

Die Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Rohprodukt wird zur Reinigung 15 min in 250 mL Eisessig bei Siedetemperatur gerührt, heiß abgesaugt, nacheinander mit Eisessig und heißem Wasser (ca. 90°C) gewaschen und anschließend bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 43,2 g (89 % d.Th.)

10 eines orangefarbenen Pulvers der vorstehenden Formel.

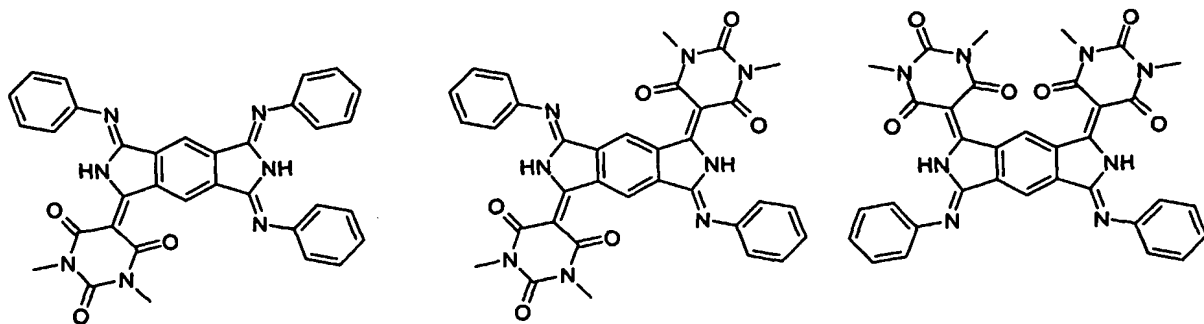
Schmelzpunkt: > 300°C

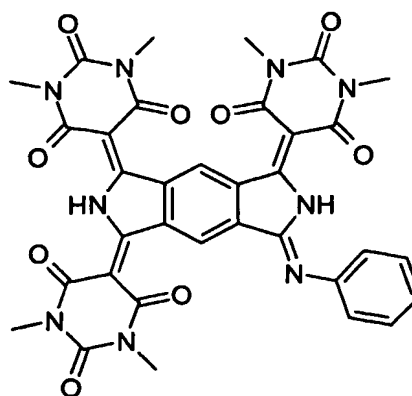
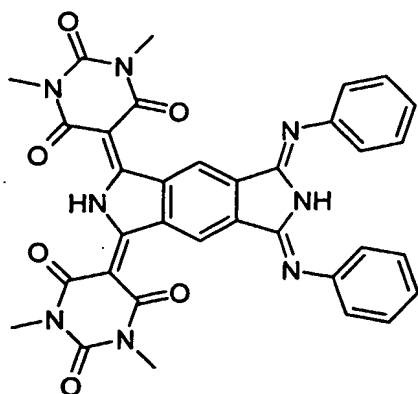
MALDI (m/e): 768 [M-H]<sup>-</sup>

Beispiel 2: Umsetzung von Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraimin  
15 mit Anilin und 1,3-Dimethylbarbitursäure

5,3 g Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraimin und 7,0 g Anilin werden in 150 ml Eisessig 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, nach Zugabe von 7,8 g 1,3-Dimethylbarbitursäure wird die Mischung 6 Stunden zum Sieden erhitzt.

20 Die Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert, nacheinander mit Eisessig, Methanol und heißem Wasser (ca. 90°C) gewaschen und anschließend bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 9,26 g eines orangefarbenen Pulvers eines Gemischs der folgenden Formeln





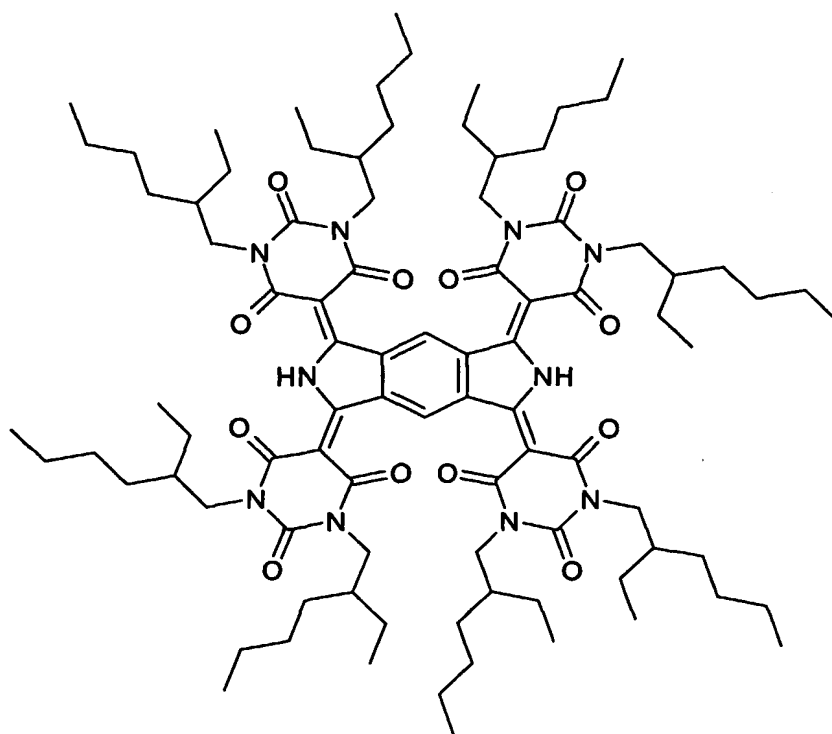
Schmelzpunkt: > 300°C

5 MALDI (m/e): 644, 707, 770 [M+H]<sup>+</sup>

Beispiel 3: 5,5',5'',5'''-Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-  
tetraylidentetrakis-1,3-bis-(2-ethylhexyl)-2,4,6-trioxo-  
tetrahydropyrimidin

10

1,06 g Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraimin und 8,48 g 1,3-Bis-(2-ethylhexyl)-barbitursäure werden in einer Mischung aus 90 mL Methanol und 30 mL Eisessig 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension  
15 getrocknet. Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit einer Laufmittelmischung aus Toluol und Hexan. Die Ausbeute beträgt 1,20 g (15% d.Th.) eines roten Pulvers der folgenden Formel



Schmelzpunkt: 113 - 115°C

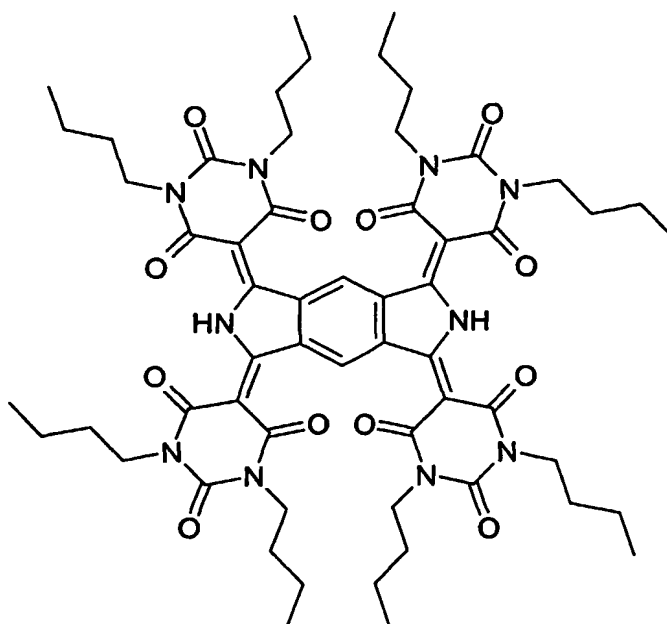
MS (m/e): 1554 [M-H]<sup>+</sup>

5

Beispiel 4: 5,5',5'',5'''-Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-  
tetraylidentetrakis-1,3-dibutyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin

1,06 g Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraimin und 6,01 g

10 1,3-Dibutylbarbitursäure werden in einer Mischung aus 10 mL Eisessig und 40 mL Toluol 24 h bei Raumtemperatur, dann 6h am Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Suspension filtriert, mit Eisessig, Methanol und heißem Wasser (ca. 90°C) gewaschen und bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4,42 g (80% d.Th.) eines roten Pulvers der folgenden Formel:



Schmelzpunkt: > 300°C

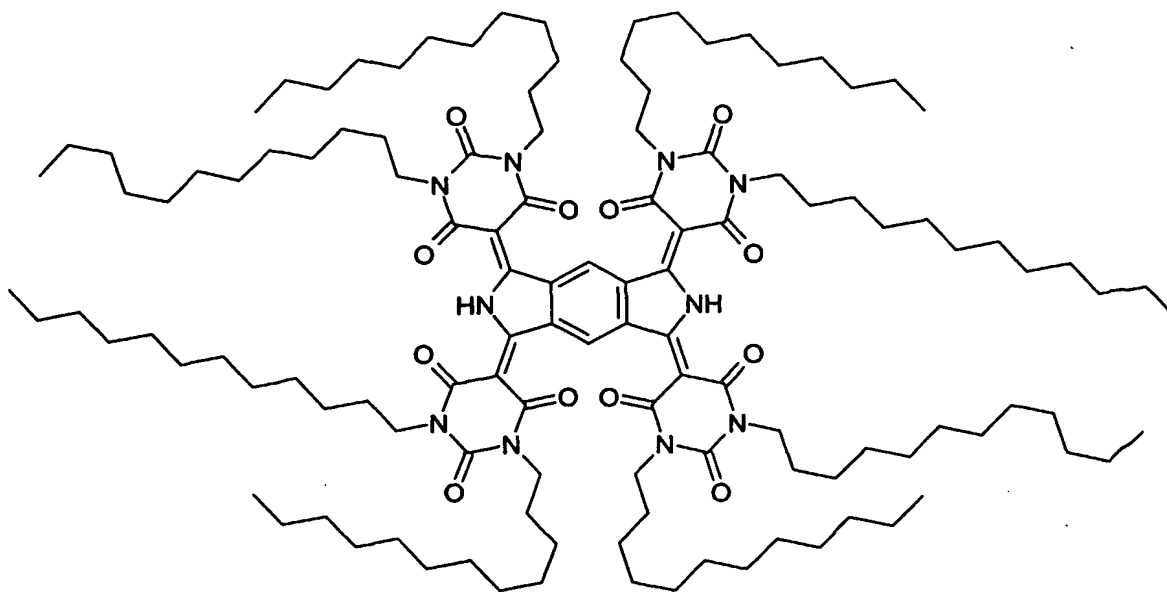
MS (m/e): 1106 [M+H]<sup>+</sup>

5

Beispiel 5: 5,5',5'',5'''-Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-  
tetraylidentetrakis-1,3-didodecyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin

1,06 g Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraimin und 11,6 g

- 10 1,3-Didodecylbarbitursäure werden in einer Mischung aus 20 mL Eisessig und  
80 mL Toluol 24 h bei Raumtemperatur, dann 6 h am Rückfluss gerührt. Nach  
Abkühlen wird die Suspension filtriert, mit Eisessig, Methanol und heißem Wasser  
(ca. 90°C) gewaschen und bei 60°C getrocknet. Umkristallisation kann aus  
15 Chloroform/Methanol-Gemischen erfolgen. Die Ausbeute beträgt 3,41 g (34 %  
d.Th.) eines roten Pulvers der folgenden Formel



Schmelzpunkt: 207°C

MS (m/e): 2003 [M-H]<sup>-</sup>

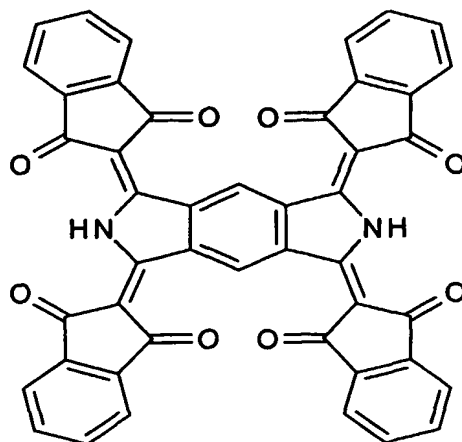
5

Beispiel 6: 2,2',2'',2'''-Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-  
tetraylidentetrakis-1,3-dioxindan

3,88 g Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraimin und 16,1 g

1,3-Dioxindan werden in 110 mL Eisessig erst 24 h bei Raumtemperatur gerührt

10 und danach 6 h zum Sieden erhitzt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur  
abgekühlt, filtriert, nacheinander mit Eisessig, Methanol und heißem Wasser (ca.  
90°C) gewaschen und anschließend bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt  
12,9 g (97% d.Th.) eines braunroten Pulvers der folgenden Formel





Schmelzpunkt: > 300°C

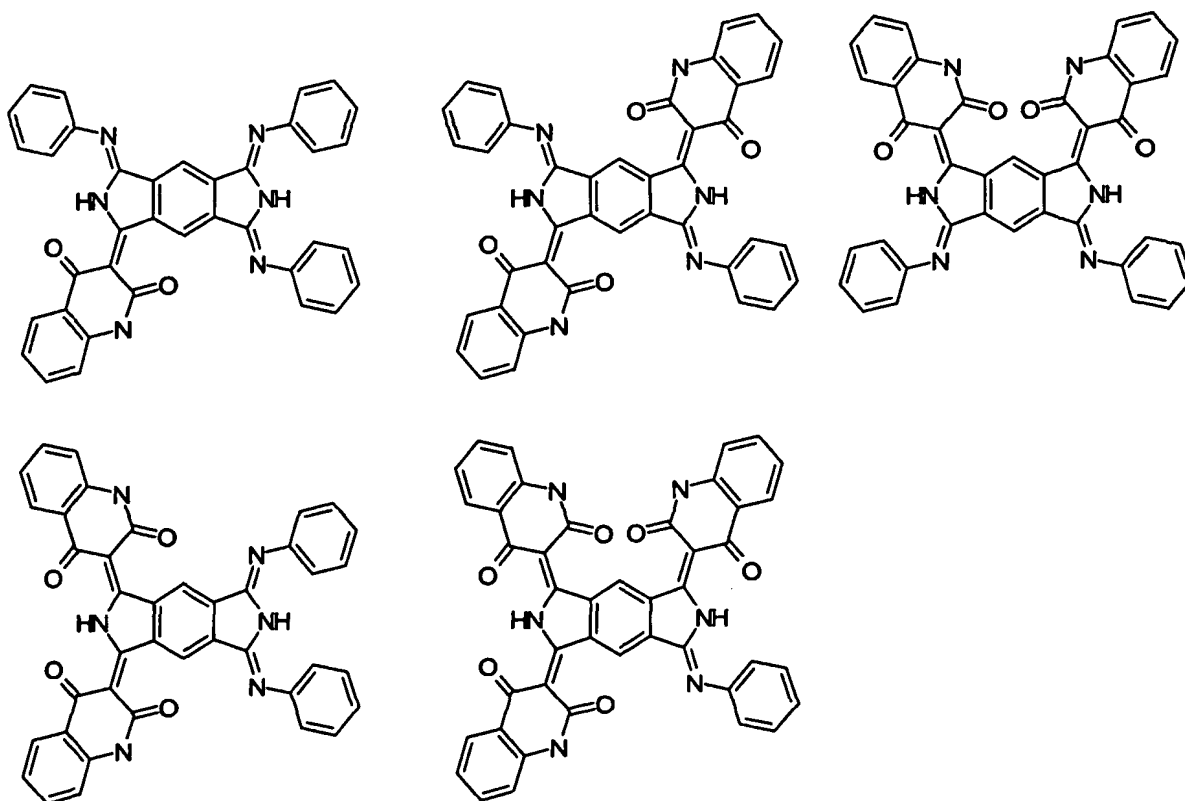
MS (m/e): 728 [M-H]<sup>-</sup>

Beispiel 7: Umsetzung von Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraimin  
mit Anilin und 2,4-Dihydroxychinolin

5

5,3 g Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraimin und 8,1 g  
2,4-Dihydroxychinolin werden in 150 ml Eisessig erst 24 Stunden bei  
Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 7,0 g Anilin wird 6 Stunden zum  
Sieden erhitzt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert,  
nacheinander mit Eisessig, Methanol und heißem Wasser (ca. 90°C) gewaschen  
und anschließend bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 11,0 g eines  
braunroten Pulvers eines Gemischs der folgenden Formeln

10



15

Schmelzpunkt: > 300°C

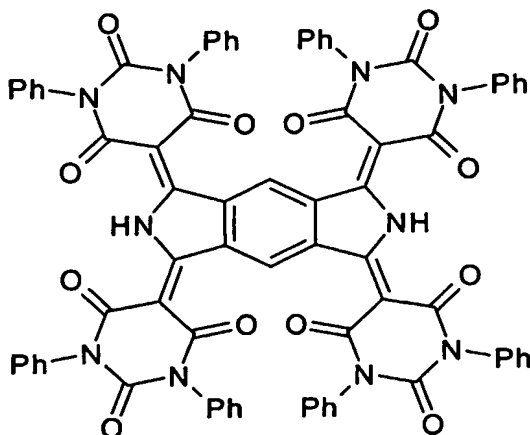
MALDI (m/e): 586, 654, 722 [M+H]<sup>+</sup>

Beispiel 8: 5,5',5'',5'''-Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-  
tetraylidentetrakis-1,3-diphenyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin

1,06 g Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraimin und 8,41 g

- 5 1,3-Diphenylbarbitursäure werden in einer Mischung aus 10 mL Eisessig und 40 mL Toluol 1 h bei 50°C, dann 6 h am Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Suspension filtriert, mit Eisessig, Methanol und heißem Wasser (ca. 90°C) gewaschen und bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 5,21 g (82% d.Th.) eines roten Pulvers der folgenden Formel

10



Schmelzpunkt: > 300°C

MS (m/e): 1266 [M+H]<sup>+</sup>, 1288 [M+Na]<sup>+</sup>

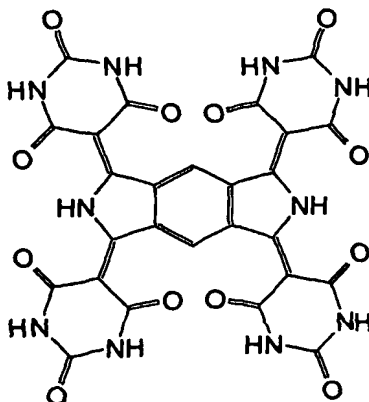
15

Beispiel 9: 5,5',5'',5'''-Benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-  
tetraylidentetrakis-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin

Eine Suspension von 11,3 g 1,2,4,5-Tetracyanobenzol und 3,0 g

- 20 Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) in 340 mL Methanol wird 16 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 6,8 g Eisessig und 34,0 g Barbitursäure wird die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemperatur und anschließend 6 h zum Sieden erhitzt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Rohprodukt wird zur Reinigung 15 min in 250 mL Eisessig bei Siedetemperatur
- 25 gerührt, heiß abgesaugt, nacheinander mit Eisessig und heißem Wasser (ca.

90°C) gewaschen und anschließend bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 38,2 g (92 % d.Th.) eines braunen Pulvers der folgenden Formel



5

Schmelzpunkt: > 300°C

MALDI (m/e): 656 [M-H]<sup>+</sup>

#### Anwendungsbeispiele

10

Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der Erfindung hergestellten Pigmente auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes, sowie ein

15 aromatenfreier lufttrocknender Alkydharzlack (LA) auf Basis eines langöligen Sojaalkydharzes ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen polymerlöslichen Farbstoffe wurde glasklares Polystyrol als einzufärbender Kunststoff ausgewählt.

20

Die Herstellung von Prüfkörpern erfolgte durch Spritzgießen.

#### Anwendungsbeispiel 1:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 1a in AM-Lack zeigt im Vollton eine reine, bläustichig rote, in der Aufhellung eine farbstarke, rotstichig orangefarbene

25 Lackierung.

**Anwendungsbeispiel 2:**

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 1b in AM-Lack zeigt im Vollton eine reine, blaustichig rote, in der Aufhellung eine farbstarke, rotstichig orangefarbene Lackierung.

5

**Anwendungsbeispiel 3:**

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 2 in AM-Lack zeigt im Vollton und in der Aufhellung farbstarke, gelbstichig orangefarbene Lackierungen.

10 **Anwendungsbeispiel 4:**

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 3 in LA-Lack ergibt im Vollton und in der Aufhellung gelbstichig orangefarbene Lackierungen.

**Anwendungsbeispiel 5:**

15 Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 3 in Polystyrol ergibt im Vollton und in der Aufhellung farbstarke rotstichig orangefarbene Prüfkörper.

**Anwendungsbeispiel 6:**

20 Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 4 in AM-Lack zeigt im Vollton eine reine rote, in der Aufhellung eine farbstarke, neutrale rote Lackierung.

**Anwendungsbeispiel 7:**

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 4 in Polystyrol ergibt im Vollton und in der Aufhellung reine und farbstarke rotstichig orangefarbene Prüfkörper.

25

**Anwendungsbeispiel 8:**

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 5 in Polystyrol ergibt im Vollton und in der Aufhellung reine und farbstarke rotstichig orangefarbene Prüfkörper.

30 **Anwendungsbeispiel 9:**

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 6 in AM-Lack zeigt im Vollton eine deckende, gelbstichig rote, in der Aufhellung farbstarke, rotstichig braune Lackierung.

**Anwendungsbeispiel 10:**

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 7 in AM-Lack zeigt im Vollton eine transparente braune, in der Aufhellung gelbstichig braune Lackierung.

**5 Anwendungsbeispiel 11:**

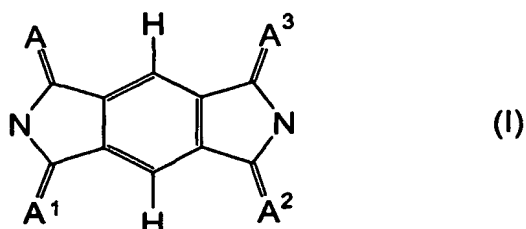
Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 8 in AM-Lack zeigt im Vollton ein deckendes Bordo, in der Aufhellung ein farbstarkes blautichiges Rot.

**Anwendungsbeispiel 12:**

- 10** Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 9 in AM-Lack zeigt im Vollton eine deckend braune, in der Aufhellung neutrale braune Lackierung.

# Patentansprüche

## 1) Verbindung der allgemeinen Formel (I)



5

worin A für den zweiwertigen Rest einer cyclischen Verbindung der allgemeinen Formel (II)



10

wobei B eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe bedeutet, und A¹, A² und A³ gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von A haben oder =NR bedeuten, wobei R Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch 1, 2, 3 oder 4 Reste Halogen, R⁰, OR⁰, SR⁰, NH₂, NHR⁰, NR⁰₂, NO₂, COOH, COOR⁰, CONH₂, CONHR⁰, CONR⁰₂, CN, SO₃H, SO₂(OR⁰), SO₂R⁰, oder durch einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S substituiertes Phenyl; einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S; NH₂, NHR⁰, NR⁰₂, NHCONH₂ oder NHCONHR⁰ bedeutet, wobei R⁰ für C₁-C₁₈-Alkyl oder C₆-C₂₄-Aryl steht.

15

20

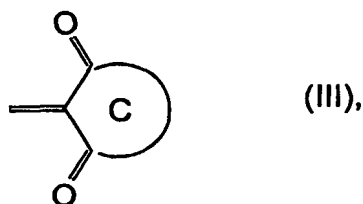
2) Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass einer der Reste A¹, A² und A³ die Bedeutung von A hat.

25

3) Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwei der Reste A¹, A² und A³ die Bedeutung von A haben.

4) Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  die Bedeutung von A haben.

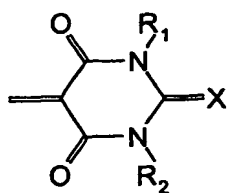
5) Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass A für den zweiwertigen Rest einer cyclischen Verbindung der allgemeinen Formel (III) steht



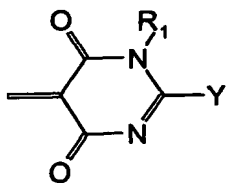
wobei C eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe bedeutet.

10

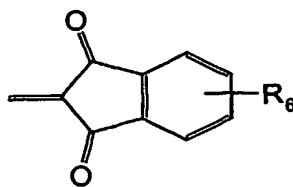
6) Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass A einen zweiwertigen Rest der Formeln (a) bis (g) bedeutet,



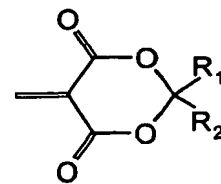
(a)



(b)

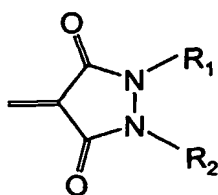


(c)

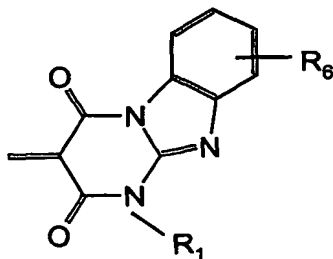


(d)

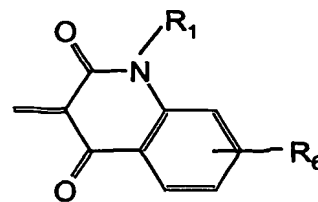
15



(e)



(f)



(g)

wobei  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{12}$ -

20 Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl,  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkyl-( $C_6$ - $C_{10}$ -aryl), einen 5- bis 7-gliedrigen

heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S,  $-(CH_2)_n-COR_3$  oder  $-(CH_2)_m-OR_4$ , stehen,

worin  $R_3$  für Hydroxy, Amino oder für unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy oder Amino substituiertes  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkylamino, Di- $(C_1$ - $C_{25}$ -alkyl)-amino,  $C_6$ - $C_{24}$ -Arylamino, Di- $(C_6$ - $C_{24}$ -Aryl)-amino,  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkyl- $(C_6$ - $C_{10}$ -aryl)-amino oder  $C_2$ - $C_{24}$ -Alkenyloxy steht;

$R_4$  für Wasserstoff oder  $-CO-(C_1$ - $C_{25}$ -Alkyl) steht, und

n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6 stehen,

10 und worin in  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  eine C-C- Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann;

X für =O, =S oder =NR<sub>5</sub> steht, worin  $R_5$  die gleiche Bedeutung wie  $R_1$  oder  $R_2$  hat;

Y für Wasserstoff,  $R_2$ ,  $OR_2$ ,  $SR_2$ ,  $NHCN$  oder  $NR_2R_5$  steht;

und  $R_6$  Wasserstoff, Halogen, CN,  $R_2$ ,  $OR_2$ ,  $SR_2$ ,  $NR_2R_5$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2(OR_2)$ ,  $SO_2R_2$ ,

15  $SO_2NR_2R_5$  oder  $PO_2(OR_2)$  bedeutet.

7) Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass

$R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, Benzyl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl,

20 Hydroxycarbonyl- $C_0$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy-carbonyl- $C_0$ - $C_6$ -alkyl, Aminocarbonyl- $C_0$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylaminocarbonyl- $C_0$ - $C_6$ -alkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylaminocarbonyl- $C_0$ - $C_6$ -alkyl, Di- $(C_1$ - $C_{18}$ -alkyl)-aminocarbonyl- $C_0$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl- $C_6$ - $C_{10}$ -arylaminocarbonyl- $C_0$ - $C_6$ -alkyl oder Di- $(C_6$ - $C_{10}$ -aryl)-aminocarbonyl- $C_0$ - $C_6$ -alkyl bedeuten.

25

8) Verbindung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass

$R_3$  Hydroxy,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylamino, Di- $(C_1$ - $C_{18}$ -alkyl)-amino, Benzylamino,  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylamino, Di- $(C_6$ - $C_{10}$ -aryl)-amino oder  $(C_2$ - $C_{18})$ -Alkenyloxy bedeutet.

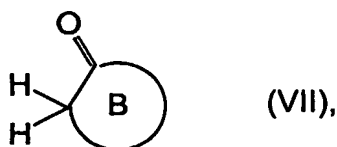
30

9) Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass



$R_6$  Wasserstoff, Cl, Br,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl, Benzyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylthio,  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylthio,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylamino,  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylamino, Di( $C_1$ - $C_{18}$ -alkyl)-amino,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl- $C_6$ - $C_{10}$ -arylamino, Di( $C_6$ - $C_{10}$ -aryl)-amino,  $SO_3H$ ,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy-sulfonyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylsulfonyl oder Di( $C_1$ - $C_{18}$ -alkyl)-aminosulfonyl bedeutet.

10) Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass 1,2,4,5-Tetracyanobenzol mit mindestens 2 Äquivalenten Ammoniak und/oder Alkoholaten  $MOR_7$ , worin M Natrium oder Kalium bedeutet und  $R_7$  für  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder  $-(CH_2)_m-OH$  steht und m eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 bedeutet, und eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann, in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch unter basischen bis neutralen Bedingungen bei einer Temperatur von  $-20$  bis  $120^\circ C$  zu tetra-, tri-, di- oder monoiminosubstituierten Benzodipyrrolen umgesetzt wird, die in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter neutralen bis sauren Bedingungen mit mindestens 1 Äquivalent einer cyclischen Verbindung der Formel (VII),



und gegebenenfalls höchstens 3 Äquivalenten  $H_2NR$  umgesetzt werden.

11) Verwendung einer Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen Materialien.

12) Verwendung nach Anspruch 11 als Farbmittel für elektrophotographische Toner und Entwickler, für Farbfilter, für elektronische Tinten, sowie in optischen Schichten für die optische Datenspeicherung.

- 13) Zusammensetzung, enthaltend ein organisches oder anorganisches, hochmolekulares oder niedermolekulares Material, und mindestens eine der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 definierten Verbindungen in einer Menge von 0,005 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das organische oder anorganische
- 5 Material.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/001799

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B57/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 39 11 643 A (SANDOZ AG) 2 November 1989 (1989-11-02) claims 1,7	1-13
Y	DE 22 36 629 A (NAT RES DEV) 8 February 1973 (1973-02-08) claims 1,13	1-13
A	US 4 122 087 A (GREENHALGH COLIN WILLIAM ET AL) 24 October 1978 (1978-10-24) claim 1	1-13
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 2004

Date of mailing of the international search report

14/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bakboord, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/001799

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CLOSS ET AL: "2,6-Diaza-s-indcenes"            ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION            ENGLAND,            vol. 10, 1987, pages 1037-1039,            XP002282814            DE            cited in the application            the whole document</p>	1-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP2004/001799

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 3911643	A	02-11-1989	DE	3911643 A1	02-11-1989
			CH	677927 A5	15-07-1991
			FR	2630453 A1	27-10-1989
			GB	2217339 A ,B	25-10-1989
			HK	79595 A	01-06-1995
			IT	1231756 B	21-12-1991
			JP	2011663 A	16-01-1990
			JP	2820238 B2	05-11-1998
			SG	9590647 A2	01-09-1995
			US	5021573 A	04-06-1991
DE 2236629	A	08-02-1973	DE	2236629 A1	08-02-1973
US 4122087	A	24-10-1978	GB	1568231 A	29-05-1980
			AR	224097 A1	30-10-1981
			BE	852227 A1	08-09-1977
			BR	7701431 A	01-11-1977
			CH	610922 A5	15-05-1979
			CH	611920 A5	29-06-1979
			CS	193087 B2	17-09-1979
			CS	193099 B2	17-09-1979
			CS	193100 B2	17-09-1979
			DE	2710464 A1	15-09-1977
			ES	456694 A1	01-07-1978
			ES	467348 A1	16-10-1978
			FR	2343785 A1	07-10-1977
			IT	1143639 B	22-10-1986
			JP	1385236 C	26-06-1987
			JP	52109526 A	13-09-1977
			JP	61054058 B	20-11-1986
			MX	144581 A	28-10-1981
			NL	7702582 A	13-09-1977
			PL	196540 A1	27-02-1978
			TR	19272 A	06-10-1978
			US	4115404 A	19-09-1978

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001799

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09B57/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 39 11 643 A (SANDOZ AG) 2. November 1989 (1989-11-02) Ansprüche 1,7	1-13
Y	DE 22 36 629 A (NAT RES DEV) 8. Februar 1973 (1973-02-08) Ansprüche 1,13	1-13
A	US 4 122 087 A (GREENHALGH COLIN WILLIAM ET AL) 24. Oktober 1978 (1978-10-24) Anspruch 1	1-13
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bakboord, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CLOSS ET AL: "2,6-Diaza-s-indcenes" ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION ENGLAND, Bd. 10, 1987, Seiten 1037-1039, XP002282814 DE in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/001799

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3911643	A	02-11-1989	DE	3911643 A1	02-11-1989
			CH	677927 A5	15-07-1991
			FR	2630453 A1	27-10-1989
			GB	2217339 A ,B	25-10-1989
			HK	79595 A	01-06-1995
			IT	1231756 B	21-12-1991
			JP	2011663 A	16-01-1990
			JP	2820238 B2	05-11-1998
			SG	9590647 A2	01-09-1995
			US	5021573 A	04-06-1991
-----					
DE 2236629	A	08-02-1973	DE	2236629 A1	08-02-1973
-----					
US 4122087	A	24-10-1978	GB	1568231 A	29-05-1980
			AR	224097 A1	30-10-1981
			BE	852227 A1	08-09-1977
			BR	7701431 A	01-11-1977
			CH	610922 A5	15-05-1979
			CH	611920 A5	29-06-1979
			CS	193087 B2	17-09-1979
			CS	193099 B2	17-09-1979
			CS	193100 B2	17-09-1979
			DE	2710464 A1	15-09-1977
			ES	456694 A1	01-07-1978
			ES	467348 A1	16-10-1978
			FR	2343785 A1	07-10-1977
			IT	1143639 B	22-10-1986
			JP	1385236 C	26-06-1987
			JP	52109526 A	13-09-1977
			JP	61054058 B	20-11-1986
			MX	144581 A	28-10-1981
			NL	7702582 A	13-09-1977
			PL	196540 A1	27-02-1978
			TR	19272 A	06-10-1978
			US	4115404 A	19-09-1978
-----					